

## АТМОСФЕРНАЯ РАДИАЦИЯ, ОПТИЧЕСКАЯ ПОГОДА И КЛИМАТ

УДК 551.510.42

# Зависимость образования озона в приземном слое от температуры воздуха

Б.Д. Белан, Д.Е. Савкин, Г.Н. Толмачев\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 22.05.2017 г.

По данным измерений в фоновом районе исследуется зависимость скорости образования в атмосфере озона от температуры воздуха. Для установления вида этой зависимости применяется метод, основанный на сопоставлении изменения концентрации озона при прохождении через пункт измерений волн тепла и холода. Такой подход позволил впервые получить не качественную, а количественную зависимость. Ее коэффициенты определяются как температурой воздуха, так и начальной концентрацией озона. Так, в минимуме приземной концентрации озона в многолетнем ходе (1999 г.) при температуре 30 °С изменению ее на 1 °С соответствует прирост концентрации 5 мкг/м<sup>3</sup>. В максимуме концентрации (2001 г.) при той же температуре прирост составляет почти 25 мкг/м<sup>3</sup> на 1 °С. Для промежуточных периодов (1997 и 2010 гг.) эта величина имеет значение порядка 14 мкг/м<sup>3</sup> на 1 °С. Анализ показывает, что квадратичный характер данной зависимости обусловлен нелинейным ростом констант реакций и квадратичным ростом выделения углеводов растительностью при увеличении температуры воздуха.

*Ключевые слова:* атмосфера, воздух, зависимость, озон, приземный слой, температура; *atmosphere, air, dependence, ozone, surface air layer, temperature.*

### Введение

Озон относится к малым газовым примесям воздуха. Он не выбрасывается природными и антропогенными источниками, а образуется непосредственно в атмосфере в ходе фотохимических процессов из газов-предшественников. Многообразие газов-предшественников и сложность механизмов генерации озона определяют направление его исследований как фундаментальное. Практическая значимость этих исследований обусловлена свойствами озона. Он — сильнейший окислитель, оказывающий разрушающее действие на объекты окружающей среды. В больших концентрациях это яд, отравляющий биосферу. Озон — радиационно активный газ, вносящий четвертый по значимости вклад в парниковый эффект атмосферы.

Озон является одной из наиболее изучаемых примесей воздуха. Его исследованию посвящены тысячи работ. Однако многие фундаментальные вопросы его образования и трансформации в атмосфере остаются мало или недостаточно изученными.

В опубликованном недавно обзоре [1], составленном международной группой ученых, отмечается, что основные вариации содержания озона в тропосфере определяются тремя основными факторами: поступлением газов-предшественников, их составом и концентрацией; притоком солнечной радиации и метеорологическими условиями.

Чаще всего при интерпретации данных измерения озона и причин, определяющих изменение его концентрации, строится статистическая диагностическая модель на основании корреляционных связей. Наиболее простые модели учитывают температуру, влажность и давление воздуха, скорость ветра и солнечную радиацию [2]. Авторы работы [3] не рассматривают солнечную радиацию, но в качестве одного из факторов вводят осадки. Они установили существенный рост концентрации озона при увеличении температуры воздуха, но вид зависимости не приводится. Модель [4] включает такие метеовеличины, как максимальная температура воздуха, относительная влажность, солнечная радиация, радиационная температура почвы, давление, скорость ветра и общая облачность. Сделан вывод, что зависимость концентрации озона от метеоусловий является комплексной и нелинейной. Наиболее тесная связь — между озоном и максимальной температурой воздуха. В модели [5], помимо метеовеличин, добавлены NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>, облачность и видимость. В результате анализа выявлена положительная корреляция изменения концентрации озона с температурой воздуха и отрицательная — с облачностью. Подобный же результат получен и в [6], где показано, что в среднем в облачные дни концентрация озона на 12 млрд<sup>-1</sup> меньше, чем в безоблачные.

Модели, основанные на наличии эмпирически устанавливаемых связей между концентрацией озона и основными предикторами, в число которых могут входить метеорологические параметры, солнечная освещенность, характеристики газового состава

\* Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Денис Евгеньевич Савкин (sde@iao.ru); Геннадий Николаевич Толмачев (tgn@iao.ru).

атмосферы, а также концентрации самого озона в предшествующие дни, стали применяться в прогностических целях. Впервые наличие таких связей было установлено при анализе наблюдений концентрации озона на американских и западноевропейских станциях [7–13] и подтверждено анализом данных измерений на территории России [14–20]. Эти модели опираются на те же предикторы, что и описанные выше. При трудностях с получением достоверной информации о концентрациях в воздухе малых газовых составляющих — предшественников озона модель может оказаться достаточно эффективной, если антропогенные эмиссии этих предшественников меняются сравнительно слабо день ото дня и год от года, а естественные эмиссии и процессы накопления и рассеяния в приземном слое атмосферы обусловлены, главным образом, метеорологической ситуацией. Однако физических закономерностей прогностические модели, как и диагностические, не раскрывают.

Имеется цикл работ, в которых авторы не строили диагностические или прогностические модели, а проводили корреляционный анализ отдельных метеорологических величин, характеристик или явлений [21–24].

Так, в [21] исследовалось изменение концентрации озона в зависимости от метеовеличин, УФ–Б-радиации и радона. Наиболее тесная связь выявлена между  $O_3$  и УФ–Б-радиацией (коэффициент корреляции 0,52). Авторы [22] пришли к выводу, что рост концентрации озона фиксировался при низкой отрицательной влажности, высоких значениях температуры и солнечной радиации и отсутствии осадков, но количественные критерии они не приводят. Подобное исследование, проведенное в [23], показало, что учет метеовеличин, солнечной радиации, сажи и аэрозоля позволяет описать 91% вариаций концентрации озона.

Интересные результаты получены в [24] из анализа ситуации с интенсивными пожарами в Подмосковье. Коэффициент корреляции между озоном и температурой воздуха достигал в 2010 г. величины 0,82 в нижнем 300-метровом слое. В следующем 2011 г. эта связь уменьшилась до 0,63. Коэффициент корреляции с относительной влажностью оказался отрицательным (–0,66). Переход к абсолютной влажности с исключением ее зависимости от температуры показал отсутствие корреляции в 2010 г. и значимую отрицательную корреляцию (–0,48) в 2011 г. Роль ветра была четко связана с направлением, откуда поступали газы-предшественники. Влияние УФ–Б-радиации в условиях дыма (2010 г.) было меньше, чем в обычных условиях (2011 г.) (коэффициенты 0,56 и 0,74 соответственно).

Достаточно много работ посвящено исследованию влияния отдельных факторов на изменение концентрации озона. Среди них наиболее значимый вклад вносит температура воздуха. Этот фактор также важен в связи с прогнозируемым потеплением климата, который может стимулировать дополнительную генерацию озона [25, 26]. Кроме того, ряд авторов отмечает, что одновременное увеличение концентрации

озона и температуры воздуха сопровождается ростом смертности населения [27–29]. Это, возможно, свидетельствует о синергетическом эффекте этих процессов.

Помимо уже перечисленных работ, рост концентрации озона при увеличении температуры воздуха отмечается еще в ряде публикаций [30–35]. Но характер этой зависимости не указывается. В [36, 37] сделаны попытки установить вид зависимости изменения концентрации озона с ростом температуры. Полученные аппроксимации показали линейную зависимость. Авторы [38] также отмечают линейный характер связи между температурой и озоном, хотя на приводимом в работе рисунке явно просматривается нелинейная зависимость. Нелинейное изменение концентрации озона при высоких температурах было выявлено в [39]. Более того, оказалось, что при температурах около 40 °C кривая меняет наклон вплоть до отрицательного. Нелинейная зависимость концентрации озона от температуры при росте последней должна следовать по двум причинам. Во-первых, большинство реакций, в ходе которых образуется озон, имеют экспоненциальную или квадратичную зависимость [40]. Во-вторых, зависимость поступления озonoобразующих органических газов из природных источников также близка к квадратичной [41–45]. При этом, как показано в [46], органические соединения вносят вклад не менее 50% в исходные соединения, из которых генерируется озон.

Ряд ученых обратили внимание на синхронность увеличения концентрации озона и температуры воздуха в волнах тепла [47–49]. Несмотря на хорошо выраженный суточный ход обеих величин, после смены воздушной массы в течение 5–7 дней наблюдается рост температуры и озона. Наложение графиков показывает, что эти процессы почти синхронны [47]. Авторы [49] определили, что росту температуры на 5 °C соответствует прирост озона на 10 млрд<sup>-1</sup>. Они обратили внимание на то, что в волнах тепла содержание органических газов биологического происхождения увеличивается на 10 млрд<sup>-1</sup> в сутки.

Мы проанализировали поведение озона не только в волнах тепла, но и волнах холода [50]. Оказалось, что в волнах холода наблюдается такой же процесс, но с обратным знаком. После смены воздушной массы, когда происходит понижение температуры воздуха в течение тех же 5–7 дней, концентрация озона уменьшается. На основании этого факта мы установили вид зависимости изменения концентрации озона при росте или падении температуры воздуха.

## Методы анализа

Для анализа использовались данные TOR-станции (56°28'41" с.ш., 85°03'15" в.д.). Первоначальный вариант станции описан в [51]. Она представляет собой автоматический пост, который расположен в здании станции высотного зондирования атмосферы ИОА СО РАН на северо-восточной окраине Академгородка г. Томска. Рядом со станцией нет промышленных объектов и автомагистралей, что снижает

влияние местных источников газа и аэрозоля. Так как станция находится в зоне бореальных лесов, то вокруг нее имеются небольшие лесные массивы лиственных и хвойных пород. При направлении переноса воздушных масс с западной составляющей пост оказывается под влиянием воздуха, прошедшего над территорией г. Томска и обогащенного выбросами промышленности и автотранспорта. В остальных случаях воздух поступает из фоновых районов, где высока доля лесных массивов и отсутствуют какие-либо промышленные предприятия. Более подробные сведения о данном poste приведены в [52].

В качестве измерителей приземной концентрации озона на TOR-станции используются хемилуминесцентный газоанализатор типа З-02П, разработанный и изготовленный предприятием ЗАО «ОПТЭК» (г. Санкт-Петербург), и УФ-озонметр фирмы ТЕІ (США), модель 49. Они регулярно калибруются с помощью генератора ГС-024-2 того же изготовителя. Проведенная ранее интеркалибровка озонметров [53] показала, что в смоговых условиях УФ-озонметр завышает концентрацию озона. Забор воздуха на TOR-станции осуществляется через тефлоновые трубки с высоты 5 м. Измерения на посту проводятся ежечасно и круглосуточно. Отсчеты производятся с частотой 1 Гц и затем осредняются за 10-минутный промежуток времени. Станция функционирует с декабря 1993 г. и по настоящее время.

Ранее [54] мы исследовали изменение концентрации озона при прохождении атмосферных фронтов. В этом случае также наблюдаются значительные вариации температуры воздуха, которые сопровождаются большими градиентами концентрации озона. Однако такие процессы связаны со сменой воздушных масс, имеющих различное генетическое происхождение и, следовательно, разные температуры и состав воздуха. Поэтому подобные случаи непригодны для выделения связи между температурой воздуха и концентрацией озона. В антициклонических условиях наблюдаются продолжительные (несколько суток) периоды, когда температура понижается или повышается и такой процесс сопровождается понижением или повышением концентрации озона в приземном слое воздуха. Подобные процессы зафиксированы и в [47–49].

В качестве примера на рис. 1 приведены периоды с волнами тепла и холода по данным измерений TOR-станции в августе 1997 г.

Из рис. 1, а видно, что в период с 1 по 7 августа 1997 г. в районе Томска наблюдалась волна тепла, во время которой температура воздуха, несмотря на хорошо выраженный суточный ход, повысилась в максимуме с 24 до 30 °С. Этот рост температуры сопровождался увеличением приземной концентрации озона с 92 до 121 мкг/м<sup>3</sup>. Начальные и конечные точки процесса соединены стрелками. Обратный процесс показан на рис. 1, б. Из него следует, что с 19 по 24 августа наблюдалась пятидневная волна холода, в ходе которой температура воздуха снизилась с 27,8 до 21,2 °С, а концентрация озона уменьшилась с 160 до 80 мкг/м<sup>3</sup>.

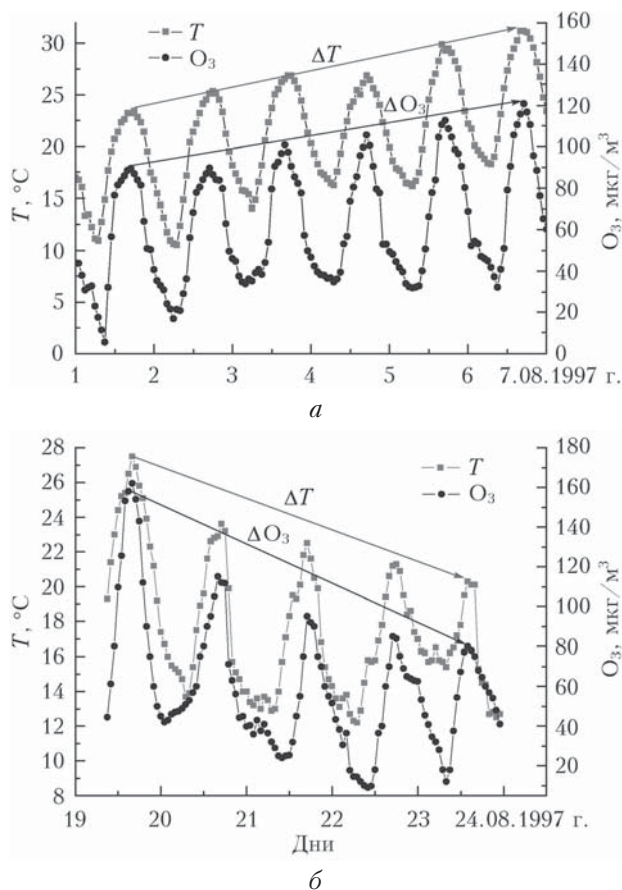


Рис. 1. Изменение температуры воздуха ( $T$ ) и приземной концентрации озона ( $O_3$ ) в Томске: а – волна тепла, б – волна холода

Волны холода и тепла имеют разную продолжительность. Следовательно, разности температур и концентраций озона также будут различными даже при линейной зависимости между ними. Однако на основании сведений, собранных во введении, следует предполагать, что они должны нелинейно зависеть и возрастать с увеличением температуры. Поэтому для сопоставления разностей значений концентрации озона при различных температурах разности озона нормировались на разности температур ( $O_{3к} - O_{3н}) / (T_k - T_n)$  (индексами «к» и «н» обозначены конечные и начальные значения температуры воздуха ( $T$ ) и концентрации озона ( $O_3$ )). При обработке нормированные разности сопоставлялись со средней температурой конкретной волны тепла или холода  $(T_k + T_n) / 2$ .

Многие авторы обратили внимание, что разность концентраций озона сложным образом зависит от температуры воздуха: сказываются период года, местные особенности, наличие источников озонаобразующих газов и т.п. Поэтому нами была проведена предварительная селекция данных для обработки.

Предыдущие исследования в районе Томска показали, что даже среднегодовая концентрация озона может изменяться в несколько раз [52, 55]. Это же видно из рис. 2, дополненного более поздними

данными. Поэтому обработка данных в работе выполнена для четырех отдельных лет, обозначенных на рис. 2 кружками, когда отмечался абсолютный минимум за весь период наблюдений (1999 г.), абсолютный максимум (2001 г.) и средние значения (1997 и 2010 гг.) среднегодовой концентрации приземного озона.

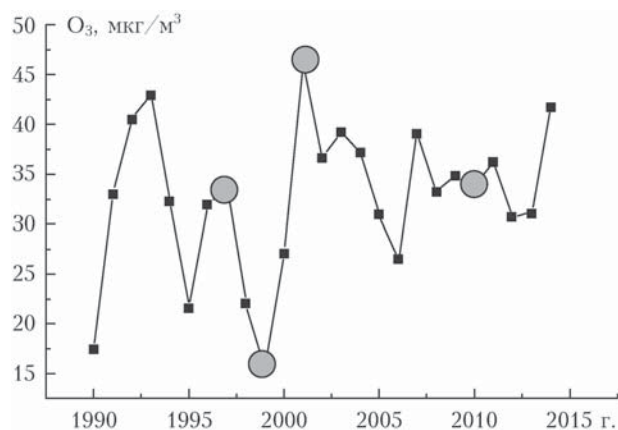


Рис. 2. Изменение среднегодовой приземной концентрации озона в районе г. Томска с 1990 по 2014 г.

## Результаты исследования

Обработанные по вышеописанной методике данные об объеме образования озона при разных значениях температуры воздуха представлены на рис. 3. Для построения графиков были отобрано 43 волны тепла и холода в 1997 г., 43 в 1999, 55 в 2001 и 44 в 2010 г.

Из рис. 3 можно сделать несколько выводов. Во-первых, зависимость количества образовавшегося озона от температуры воздуха имеет нелинейный характер во все рассматриваемые годы и лучше всего описывается экспонентой второго порядка. Соответствующее выражение приведено на каждом графике.

Во-вторых, количество образовавшегося озона при разной температуре существенно изменяется от года к году. Так, в минимуме многолетнего хода приземной концентрации озона в 1999 г. [56] при температуре 30 °С изменению ее на 1 °С соответствует прирост концентрации на 5 мкг/м³. В максимуме концентрации (2001 г.) рост может составлять почти 25 мкг/м³ на 1 °С. Для промежуточных периодов (1997 и 2010 гг.) эта величина имеет значение порядка 14 мкг/м³ на 1 °С.

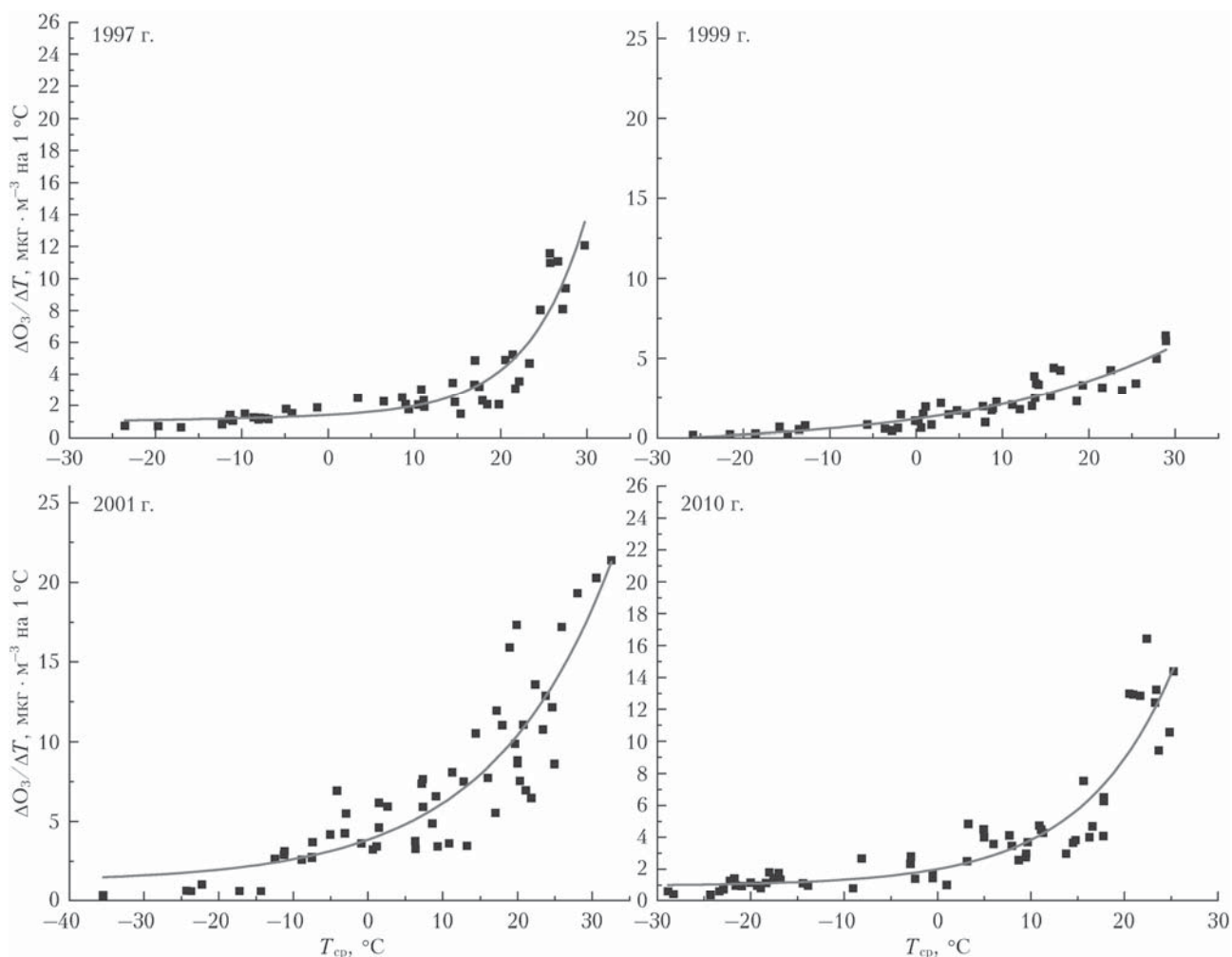
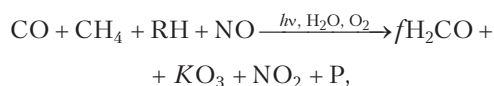


Рис. 3. Изменение объема образования озона в зависимости от температуры воздуха ( $T_{ср}$  – средняя температура в волне тепла / холода)

В-третьих, изменение объема генерации озона с ростом температуры от  $-40$  до  $0$  °С происходит почти линейно. Нелинейный рост — почти квадратический — начинается при положительных температурах. Процесс активизируется при температуре воздуха  $>10$  °С. Для климатических условий Томска это означает, что интенсивная генерация озона происходит, когда подстилающая поверхность свободна от снежного покрова. Соответственно должен наблюдаться активный обмен газовыми компонентами между атмосферой и поверхностью.

## Обсуждение полученных результатов

Для анализа процессов, которые могут привести к нелинейной связи между скоростью генерации озона и температурой воздуха, рассмотрим брутто-уравнение его фотохимического образования в форме [57]:



где  $f$  — стехиометрический коэффициент преобразования углеводородов;  $K$  — коэффициент выхода озона, зависящий от концентрации оксидов азота, которые переключают цепи его генерации;  $P$  — продукты фотохимических реакций, представляющие собой аэрозольные частицы, возникающие при взаимодействии газовых компонент.

Физический смысл брутто-уравнения прозрачен: первичные примеси ( $\text{CO}$  — оксид углерода,  $\text{CH}_4$  — метан,  $\text{RH}$  — неметановые углеводороды,  $\text{NO}$  — оксид азота), попадая в реальную атмосферу, в которой имеются водяной пар ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и кислород ( $\text{O}_2$ ), под действием ультрафиолетового солнечного излучения ( $h\nu$ ) преобразуются в более токсичные соединения:  $\text{H}_2\text{CO}$  — формальдегид,  $\text{O}_3$  — озон,  $\text{NO}_2$  — диоксид азота и  $P$  — продукты реакций (как правило, аэрозоли).

Таким образом, количество образовавшегося озона будет зависеть от состава и концентрации газопредшественников и притока солнечной радиации. При этом в ходе фотохимической генерации процессы могут ветвиться [57] и в реакции будут вовлекаться разные соединения [58]. В этом случае должны изменяться и константы реакций, большинство из которых зависит от температуры воздуха.

Мониторинг УФ-Б- и суммарной радиации, который проводился параллельно с измерениями озона, каких-либо значимых различий между используемыми в настоящей работе данными за 1997, 1999, 2001 и 2010 гг. не показал [59]. Ранее было выявлено, что солнечная радиация может вызывать многолетние (5–6 лет) [60] или 1–2-месячные [61] вариации концентрации озона. Это значит, что вариации солнечной радиации вряд ли могут привести к нелинейной зависимости образования озона от температуры воздуха в пределах одной волны тепла или холода.

Напомним, что фотохимическое образование озона начинается с фотолиза имеющегося в тропосфере озона [62]. В ряде работ отмечается, что скорость

фотолиза зависит от температуры воздуха [63–65]. По данным [65] построен рис. 4, который показывает зависимость скорости фотолиза от температуры воздуха.

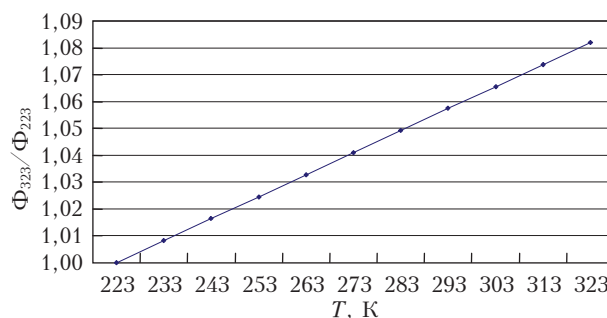


Рис. 4. Зависимость скорости фотолиза от температуры воздуха

График на рис. 4 построен в относительных единицах. Из него видно, что скорость фотолиза увеличивается с ростом температуры линейно. Это не может объяснить выявленную выше нелинейную связь.

Рассмотрим, как изменяются константы скоростей реакций при изменении температуры воздуха. Для этого из имеющейся базы данных [40] выберем наиболее характерные для озоновых циклов реакции. Выбранные реакции, которые приводят к образованию озона в тропосфере, сведены в табл. 1. На рис. 5 приведены скорости реакций, рассчитанные по представленным в табл. 1 формулам для диапазона температур, который может реализоваться в реальной атмосфере ( $-50$ – $+50$  °С). Для сопоставления констант при разных температурах их значения нормированы на их величины при минимальной температуре  $-50$  °С.

Выполненные расчеты показали, что при росте температуры скорость реакции может как увеличиваться, так и уменьшаться. Поэтому все отобранные реакции были разделены на две группы: реакции, скорости которых уменьшаются с ростом температуры (рис. 5, а), и реакции, скорости которых увеличиваются (рис. 5, б).

Из рис. 5 видно, что замедление реакций с ростом температуры носит почти линейный характер и скорость реакций может изменяться до 3 раз в диапазоне  $-50$ – $+50$  °С. Наоборот, для части реакций их скорости увеличиваются до 95 раз в том же диапазоне. Это указывает на то, что в зависимости от состава газопредшественников количество образовавшегося озона может возрасти нелинейно с увеличением температуры воздуха.

Помимо образования озона в ходе фотохимических реакций, происходит и его сток, как в ходе других, нефотохимических реакций, не приведенных здесь, так и при его взаимодействии с имеющимися в воздухе газами и аэрозолем [66]. Реакции, которые участвуют в стоке озона из атмосферы, собраны в табл. 2. Результаты расчетов по приведенным формулам с указанными константами приведены на рис. 6. Данные также нормированы на значение константы при минимальной температуре.

Таблица 1

## Реакции и константы из циклов фотохимической генерации озона

Реакция	Константа
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6,0 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2,6}$
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$5,4 \cdot 10^{-32} (T/300)^{-1,8}$
$O + HO_2 \rightarrow HO + O_2$	$2,7 \cdot 10^{-11} \exp(224/T)$
$O + H_2O_2 \rightarrow HO + HO_2$	$1,4 \cdot 10^{-12} \exp(-2000/T)$
$HO + HO + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$6,9 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-0,8}$
$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	$1,0 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-1,6}$
$O + NO_2 \rightarrow O_2 + NO$	$5,5 \cdot 10^{-12} \exp(188/T)$
$HO + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$1,85 \cdot 10^{-12} \exp(-1690/T)$
$HO + C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_4OH + M$	$8,6 \cdot 10^{-29} (T/300)^{-3,4}$
$HO + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	$6,9 \cdot 10^{-12} \exp(-1000/T)$
$HO + C_3H_6 + M \rightarrow C_3H_6OH + M$	$8,0 \cdot 10^{-27} (T/300)^{-3,5}$
$HO + C_3H_8 \rightarrow H_2O + C_3H_7$	$7,6 \cdot 10^{-12} \exp(-585/T)$
$HO + \alpha\text{-pinene} \rightarrow \text{products}$	$1,2 \cdot 10^{-11} \exp(440/T)$
$HO + CO \rightarrow H + CO_2$	$9,1 \cdot 10^{-19} \cdot T^{1,77} \exp(580/T)$
$NO_3 + C_2H_4 \rightarrow \text{products}$	$3,3 \cdot 10^{-12} \exp(-2880/T)$
$NO_3 + C_3H_6 \rightarrow \text{products}$	$4,6 \cdot 10^{-13} \exp(-1155/T)$
$NO_3 + n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow \text{products}$	$2,8 \cdot 10^{-12} \exp(-3280/T)$
$NO_3 + \alpha\text{-pinene} \rightarrow \text{products}$	$1,2 \cdot 10^{-12} \exp(490/T)$

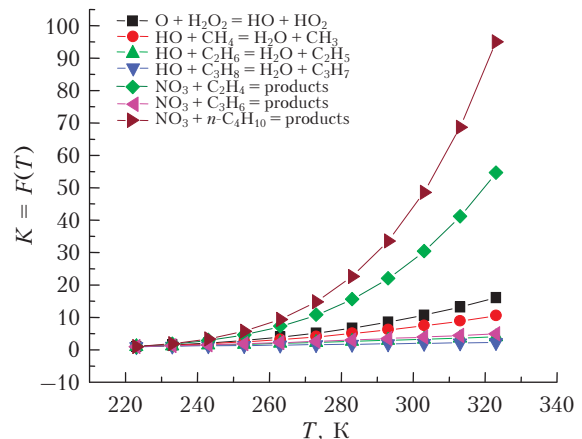
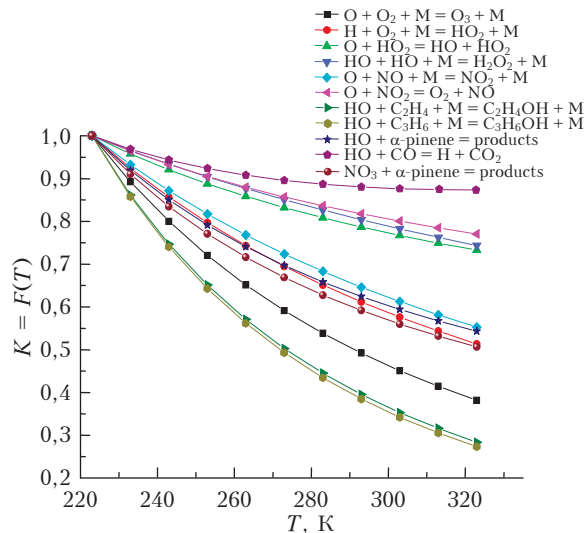


Рис. 5. Скорости реакций озонных циклов при разных температурах

Таблица 2

## Реакции и константы, определяющие сток озона из атмосферы

Реакция	Константа
$O_3 + C_2H_4 \rightarrow \text{products}$	$9,1 \cdot 10^{-15} \exp(-2580/T)$
$O_3 + C_3H_6 \rightarrow \text{products}$	$5,5 \cdot 10^{-15} \exp(-1880/T)$
$O_3 + \alpha\text{-pinene} \rightarrow \text{products}$	$6,3 \cdot 10^{-16} \exp(-580/T)$
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-12} \exp(-1310/T)$
$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-13} \exp(-2470/T)$

Кривые на рис. 6 показывают, что при взаимодействии с разными соединениями скорость разрушения озона изменяется нелинейно и может увеличиваться до 38 раз в диапазоне температур от  $-50$  до  $+50$  °С. Следовательно, сток озона из атмосферы также может нелинейно зависеть от состава воздуха.

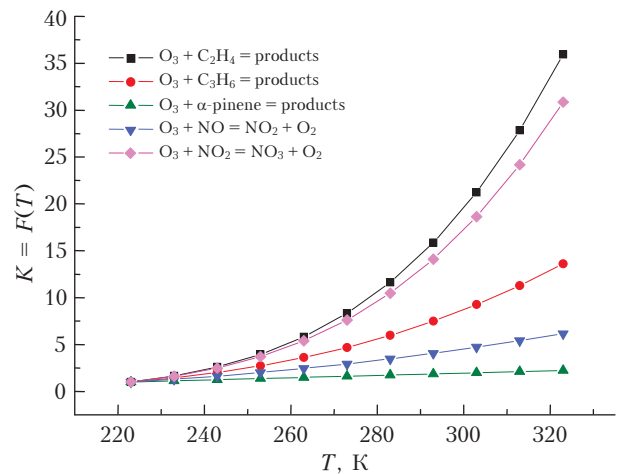


Рис. 6. Скорости реакций озона с газовыми компонентами при разных температурах

Таким образом, в зависимости от состава воздуха возможны нелинейный рост образования и стока озона при увеличении температуры воздуха. Поскольку в атмосфере одновременно действуют конкурирующие механизмы, приводящие как к генерации, так и к деструкции озона [57], то итоговое его содержание будет определяться балансом этих процессов. В связи с этим возникает вопрос: а как зависит состав атмосферы от температуры воздуха?

Выполненный ранее обзор [67] по источникам и стокам газов-предшественников озона и компонентам, участвующим в озоновых циклах, не выявил зависимости их поступления от температуры воздуха. Исключение составляют только органические газы природного происхождения. На рис. 7 приведен пример генерации терпенов хвоей сосны в зависимости от температуры воздуха. График построен по данным таблицы, опубликованной в [41].

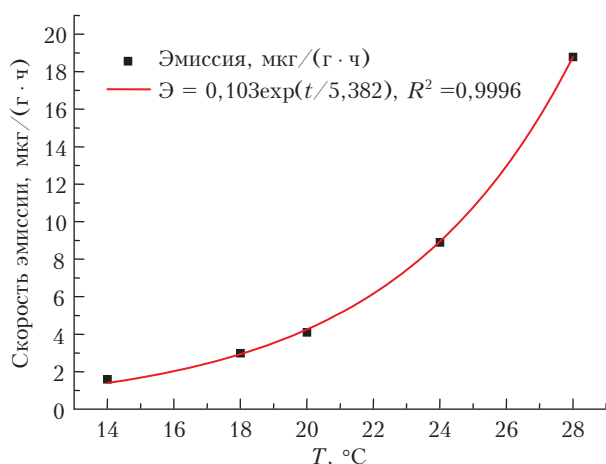


Рис. 7. Скорость эмиссии терпенов хвоей сосны в зависимости от температуры воздуха

Рис. 7 показывает нелинейную положительную зависимость скорости эмиссии терпенов соснами от температуры воздуха. Так, при температуре 14 °C скорость составляет 1,6 мкг/(г·ч), а при 28 °C уже 18,8 мкг/(г·ч). Изменение температуры на 14 °C привело к росту эмиссии в 11,75 раза.

В настоящее время проводится достаточно много исследований скорости эмиссии органических газов растительностью. Часть из них посвящена изучению зависимости эмиссии от температуры воздуха. Все они показывают нелинейный рост скорости эмиссии с увеличением температуры (см., например, [42–46]).

## Заключение

В работе по данным измерений в фоновом районе исследуется зависимость скорости образования озона в атмосфере от температуры воздуха. Установлено, что она имеет нелинейный характер. Так, в минимуме многолетнего хода приземной концентрации озона в 1999 г. при температуре 30 °C ее изменению на 1 °C соответствует прирост концентрации на 5 мкг/м<sup>3</sup>. В максимуме концентрации (2001 г.) при той же температуре рост может составлять поч-

ти 25 мкг/м<sup>3</sup> на 1 °C. Для промежуточных периодов (1997 и 2010 гг.) эта величина имеет значение ~14 мкг/м<sup>3</sup> на 1 °C.

Анализ возможных причин нелинейного характера данной зависимости показывает, что он может быть обусловлен нелинейным ростом констант реакций с температурой воздуха и квадратичным ростом концентрации углеводородов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00374.

1. Monks P.S, Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidmesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M.L. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15, N 15. P. 8889–8973.
2. Pavón-Domínguez P., Jiménez-Hornero F.J., Gutiérrez de Ravé E. Proposal for estimating ground-level ozone concentrations at urban areas based on multivariate statistical methods // Atmos. Environ. 2014. V. 90. P. 59–70.
3. Pao-Wen Grace Liu, Jiun-Horng Tsai, Hsin-Chih Lai, Der-Min Tsai, Li-Wei Li. Establishing multiple regression models for ozone sensitivity analysis to temperature variation in Taiwan // Atmos. Environ. 2013. V. 79. P. 225–235.
4. Otero N., Sillmann J., Schnell J.L., Rust H.W., Butler T. Synoptic and meteorological drivers of extreme ozone concentrations over Europe // Environ. Res. Lett. 2016. V. 11. P. 024005.
5. Gvozdić V., Kovač-Andrić E., Brana J. Influence of meteorological factors NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO and PM<sub>10</sub> on the concentration of O<sub>3</sub> in the urban atmosphere of Eastern Croatia // Environ. Model. Assess. 2011. V. 16, N 5. P. 491–501.
6. Silva A.A., Tomaz L.M. Surface ozone concentrations and local cloud cover at an urban, tropical site in the Southern Hemisphere // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2013. V. 105–106. P. 54–60.
7. Monache L.D., Hacher J.P., Zhou Y., Deng X., Stull R.B. Probabilistic aspect of meteorological and ozone regional ensemble forecasts // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. P. D24307. DOI: 10.1029/2005JD006917.
8. Krupa S., Nosal M., Ferdinand J.A., Stevenson R.E., Skelly J.M. A multi-variate statistical model integrating passive sampler and meteorology data to predict the frequency distribution of hourly ambient ozone (O<sub>3</sub>) concentrations // Environ. Pollut. 2003. V. 124, N 1. P. 173–178.
9. Blond N., Vautard R. Three-dimensional ozone analyses and their use for short-term ozone forecast // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. P. D17303. DOI: 10.1029/2004JD004515.
10. Monache L.D., Nipen T., Deng X., Zhou Y., Stull R. Ozone ensemble forecasts: 2. A Kalman Filter Predictor bias correction // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. P. D05308. DOI: 10.1029/2005JD006311.
11. Chelani A.B. Prediction of daily maximum ground ozone concentration using support vector machine // Environ. Monit. Assess. 2010. V. 162, N 1–4. P. 169–176.
12. Brunelli U., Piazza V., Pignato L., Sorbello F., Vitabile S. Two-days ahead prediction Palermo, Italy // Atmos. Environ. 2007. V. 41, N 14. P. 2967–2995.
13. Cobourn W.G. Accuracy and reliability of an automated air quality forecast system for ozone in seven Kentucky metropolitan area // Atmos. Environ. 2007. V. 41, N 28. P. 5863–5875.

14. Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. Об эмпирической модели приземной концентрации озона вблизи Москвы (г. Долгопрудный) // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 1996. Т. 32, № 1. С. 96–100.
15. Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. Приземная концентрация озона в окрестностях Москвы в 1991–1999 гг. // Оптика атмосфер. и океана. 2000. Т. 13, № 2. С. 175–178.
16. Шалыгина И.Ю., Кузнецова И.Н., Нахаев М.И., Лезина Е.А., Звягинцев А.М. О прогнозировании приземного озона в большом городе (на примере Москвы) // Оптика атмосфер. и океана. 2007. Т. 20, № 7. С. 651–658.
17. Звягинцев А.М. Статистическое прогнозирование концентрации приземного озона в г. Москва // Метеорол. и гидрол. 2008. № 8. С. 49–59.
18. Звягинцев А.М., Беликов И.Б., Еланский Н.Ф., Какаджанова Г.Б., Кузнецова И.Н., Тарасова О.А., Шалыгина И.Ю. Статистическое моделирование максимальных суточных концентраций приземного озона // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 2. С. 127–135; Zvyagintsev A.M., Belikov I.B., Elanskii N.F., Kakadzhanova G.B., Kuznetsova I.N., Tarasova O.A., Shalygina I.Yu. Statistical modeling of daily maximum surface ozone concentrations // Atmos. Ocean. Opt. 2010. V. 23, N 4. P. 284–292.
19. Антохин П.Н., Белан Б.Д., Савкин Д.Е., Толмачев Г.Н. Сравнение различных методов статистического прогнозирования суточной динамики приземной концентрации озона // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 12. С. 1082–1089.
20. Заяханов А.С., Жамсуева Г.С., Цыдытов В.В., Балжанов Т.С. Результаты мониторинга приземного озона в атмосфере г. Улан-Удэ // Метеорол. и гидрол. 2013. № 12. С. 76–84.
21. Jasaitis D., Vasiliauskien V., Chadysien R., Peciulienė M. Surface ozone concentration and its relationship with UV radiation, meteorological parameters and Radon on the eastern coast of the Baltic Sea // Atmosphere. 2016. V. 7, N 27. DOI: 10.3390/atmos7020027.
22. Toh Y.Y., Lim S.F., von Glasow R. The influence of meteorological factors and biomass burning on surface ozone concentrations at Tanah Rata, Malaysia // Atmos. Environ. 2013. V. 70. P. 435–446.
23. Yerramsetti V.S., Naolur N.G., Rapolu V., Dhulipala N.S.K.C., Sinha P.R., Srinivasan S., Anupaju G.R. Role of nitrogen oxides, black carbon, and meteorological parameters on the variation of surface ozone levels at a tropical urban site – Hyderabad, India // CLEAN: Soil, Air, Water. 2013. V. 41, N 3. P. 215–225.
24. Терёб Н.В., Милехин Л.И., Милехин В.Л., Гниломедов В.Д., Нечаев Д.Р., Кулжикова Л.К., Широтов В.В. Содержание приземного озона в условиях аномального лета 2010 г. по измерениям в г. Обнинск // Метеорол. и гидрол. 2013. № 5. С. 14–25.
25. Zlatev Z. Impact of future climatic changes on high ozone levels in European suburban areas // Clim. Change. 2010. V. 101, N 3–4. P. 447–483.
26. Isaksen I.S.A., Berntsen T.K., Dalsøren S.B., Eleftheratos K., Orsolini Y., Rognerud B., Stordal F., Søvde O.A., Zerefos C., Holmes C.D. Atmospheric ozone and methane in a changing climate // Atmosphere. 2014. V. 5, N 3. P. 518–535.
27. Звягинцев А.М., Блюм О.Б., Глазкова А.А., Котельников С.Н., Кузнецова И.Н., Лапченко В.А., Лезина Е.А., Миллер Е.А., Миляев В.А., Попиков А.П., Семутникова Е.Г., Тарасова О.А., Шалыгина И.Ю. Загрязнение воздуха на Европейской части России и Украине в условиях жаркого лета 2010 г. // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2011. Т. 47, № 6. С. 757–766.
28. Dear K., Ranmuthugala G., Kjellström T., Skinner C., Hanigan I. Effects of temperature and ozone on daily mortality during the August 2003 heat wave in France // Arch. Environ. Occup. Health. 2005. V. 60, N 4. P. 205–212.
29. Ren C., Williams G.M., Morawska L., Mengersen K., Tong S. Ozone modifies associations between temperature and cardiovascular mortality: Analysis of the NMMAPS data // Occup. Environ. Med. 2008. V. 65. P. 255–260.
30. Melkonyan A., Wagner P. Ozone and its projection in regard to climate change // Atmos. Environ. 2013. V. 67. P. 287–295.
31. Varotsos K.V., Tombrou M., Giannakopoulos C. Statistical estimations of the number of future ozone exceedances due to climate change in Europe // J. Geophys. Res.: Atmos. 2013. V. 118, N 12. P. 6080–6099.
32. Cooper O.R., Gao R.-S., Tarasick D., Leblanc T., Sweeney C. Long-term ozone trends at rural ozone monitoring sites across the United States, 1990–2010 // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. P. D22307. DOI: 10.1029/2012JD018261.
33. Rasmussen D.J., Fiore A.M., Naik V., Horowitz L.W., McGinnis S.J., Schultz M.G. Surface ozone-temperature relationships in the eastern US: A monthly climatology for evaluating chemistry-climate models // Atmos. Environ. 2012. V. 47. P. 142–153.
34. Yadav R., Sahu L.K., Beig G., Jaaffrey S.N.A. Role of long-range transport and local meteorology in seasonal variation of surface ozone and its precursors at an urban site in India // Atmos. Res. 2016. V. 176–177. P. 96–107.
35. Shen L., Mickley L.J., Gilleland E. Impact of increasing heat waves on U.S. ozone episodes in the 2050s: Results from a multimodel analysis using extreme value theory // Geophys. Res. Lett. 2016. V. 43, N 8. P. 4017–4025.
36. Im U., Markakis K., Poupkou A., Melas D., Unal A., Gerasopoulos E., Daskalakis N., Kindap T., Kanakidou M. The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern Mediterranean // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11, N 8. P. 3847–3864.
37. Gunthe S.S., Beig G., Sahu L.K. Study of relationship between daily maxima in ozone and temperature in an urban site in India // Curr. Sci. 2016. V. 110, N 10. P. 1994–1999.
38. Lee Y.C., Shindell D.T., Faluvegi G., Wenig M., Lam Y.F., Ning Z., Hao S., Lai C.S. Increase of ozone concentrations, its temperature sensitivity and the precursor factor in South China // Tellus B. 2014. V. 66. P. 23455. DOI: 10.3402/tellusb.v66.23455.
39. Munir S., Habeebullah T.M., Ropkins K., Seroji A.R. Modelling ozone-temperature slope under atypically high temperature in arid climatic conditions of Makkah, Saudi Arabia // Aerosol Air Qual. Res. 2015. V. 15, N 4. P. 1281–1290.
40. Atkinson R., Baulch D.L., Cok R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry; Volume 1—gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4, N 6. P. 1461–1738.
41. Исудоров В.А. Летучие выделения растений: состав, скорость эмиссии и экологическая роль. СПб.: Алга, 1994. 188 с.
42. Chih-Chung Chang, Jia-Lin Wang, Shih-Chun Candice Lung, Chih-Yuan Chang, Po-Ju Lee, Clock Chew, Wei-Cheng Liao, Wei-Nai Chen, Chang-Feng Ou-Yang. Seasonal characteristics of biogenic and anthropogenic isoprene in tropicalesubtropical urban environments // Atmos. Environ. 2014. V. 99. P. 298–308.
43. Brilli F., Gioli B., Zona D., Pallozzi E., Zenone T., Fratini G., Calfapietra C., Loreto F., Janssens I.A., Ceulemans R. Simultaneous leaf- and ecosystem-level fluxes of volatile organic compounds from a poplar-based SRC plantation // Agric. For. Meteorol. 2014. V. 187. P. 22–35.
44. Park J.-H., Fares S., Weber R., Goldstein A.H. Biogenic volatile organic compound emissions during BEARPEX



- 2009 measured by eddy covariance and flux–gradient similarity methods // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14, N 1. P. 231–244.
45. *Bourtsoukidis E., Williams J., Kesselmeier J., Jacobi S., Bonn B.* From emissions to ambient mixing ratios: Online seasonal field measurements of volatile organic compounds over a Norway spruce-dominated forest in central Germany // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14, N 13. P. 6495–6510.
  46. *Curci G., Beekmann M., Vautard R., Smiatek G., Steinbrecher R., Theloke J., Friedrich R.* Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43, N 7. P. 1444–1455.
  47. *Monteiro A., Strunk A., Carvalho A., Tchepel O., Miranda A.I., Borrego C., Saavedra S., Rodriguez A., Souto J., Casares J., Friese E., Elbern H.* Investigating a high ozone episode in a rural mountain site // *Environ. Pollut.* 2012. V. 162, N 1–4. P. 176–189.
  48. *Cristofanelli P., Scheel H.-E., Steinbacher M., Saliba M., Azzopardi F., Ellul R., Frohlich M., Tositti L., Brattich E., Maione M., Calzolari F., Duchì R., Landi T.C., Marinoni A., Bonasoni P.* Long-term surface ozone variability at Mt. Cimone WMO/GAW global station (2165 m a.s.l., Italy) // *Atmos. Environ.* 2015. V. 101. P. 23–33.
  49. *Vieno M., Dore A.J., Stevenson D.S., Doherty R., Heal M.R., Reis S., Hallsworth S., Tarrason L., Wind P., Fowler D., Simpson D., Sutton M.A.* Modelling surface ozone during the 2003 heat-wave in the UK // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10, N 16. P. 7963–7978.
  50. *Белан Б.Д., Савкин Д.Е., Толмачев Г.Н.* Зависимость образования озона от температуры в приземном слое воздуха // Тез. докл. XXII Рабочей группы «Аэрозоли Сибири». Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. С. 17.
  51. *Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Зуев В.В., Зуев В.Е., Ковалевский В.К., Лиготский А.В., Мелешкин В.Е., Панченко М.В., Покровский Е.В., Рогов А.Н., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н.* TOR-станция мониторинга атмосферных параметров // *Оптика атмосфер. и океана.* 1994. Т. 7, № 8. С. 1085–1092.
  52. *Белан Б.Д., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н.* Результаты 10-летнего мониторинга концентрации тропосферного озона в районе Томска // *Оптика атмосфер. и океана.* 2000. Т. 13, № 9. С. 826–832.
  53. *Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Зуев В.В., Краснов О.А., Пирогов В.А., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н.* Многолетние вариации приземной концентрации озона как отражение солнечной активности // *Оптика атмосфер. и океана.* 2002. Т. 15, № 11. С. 987–992.
  54. *Аршинова В.Г., Белан Б.Д., Рассказчикова Т.М., Рогов А.Н., Толмачев Г.Н.* Изменение концентрации озона в приземном слое воздуха при прохождении атмосферных фронтов // *Оптика атмосфер. и океана.* 1995. Т. 8, № 4. С. 625–631.
  55. *Антохин П.Н., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н.* Многолетняя изменчивость концентрации озона и аэрозоля в приземном слое атмосферы и прогноз ее изменения на основании предсказанного в 24 цикле уровня солнечной активности // *Солнечно-земная физика.* 2012. № 21 (134). С. 46–50.
  56. *Белан Б.Д.* Озон в тропосфере. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2010. 488 с.
  57. *Белан Б.Д., Складнева Т.К.* Тропосферный озон. 4. Фотохимическое образование тропосферного озона: роль солнечной радиации // *Оптика атмосфер. и океана.* 2008. Т. 21, № 10. С. 858–868.
  58. *Белан Б.Д., Ивлев Г.А., Складнева Т.К.* Многолетний мониторинг суммарной и ультрафиолетовой (В) радиации в районе Томска // *Оптика атмосфер. и океана.* 2012. Т. 25, № 1. С. 61–65; *Белан Б.Д., Ивлев Г.А., Складнева Т.К.* Long-term monitoring of total and UV–B radiation in Tomsk // *Atmos. Ocean. Opt.* 2012. V. 25, N 4. P. 281–285.
  59. *Белан Б.Д., Зуев В.В., Складнева Т.К., Смирнов С.В., Толмачев Г.Н.* О роли суммарного озона в фотохимическом образовании его тропосферной части // *Оптика атмосфер. и океана.* 2000. Т. 13, № 10. С. 928–932.
  60. *Антохин П.Н., Белан Б.Д.* Регулирование динамики тропосферного озона через стратосферу // *Оптика атмосфер. и океана.* 2012. Т. 25, № 10. С. 890–895; *Антохин П.Н., Белан Б.Д.* Control of the dynamics of tropospheric ozone through the stratosphere // *Atmos. Ocean. Opt.* 2013. V. 26, N 3. P. 207–213.
  61. *Белан Б.Д.* Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие // *Оптика атмосфер. и океана.* 2008. Т. 21, № 7. С. 600–618.
  62. *Bauer D., D’Ottone L., Hynes A.J.* O<sup>1</sup>D quantum yields from photolysis in the near UV region O<sub>3</sub> between 305 and 375 nm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 1421–1424.
  63. *Benas N., Mourtzanou E., Kouvarakis G., Bais A., Mihalopoulos N., Vardavas I.* Surface ozone photolysis rate trends in the Eastern Mediterranean: Modeling the effects of aerosols and total column ozone based on Terra MODIS data // *Atmos. Environ.* 2013. V. 74. P. 1–9.
  64. *Matsumi Y., Comes F.J., Hancock G., Hofzumahaus A., Hynes A.J., Kawasaki M., Ravishankara A.R.* Quantum yields for production of O(<sup>1</sup>D) in the ultraviolet photolysis of ozone: Recommendation based on evaluation of laboratory data // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107, N 3. P. 4024. DOI: 10.1029/2001JD000510.
  65. *Белан Б.Д.* Тропосферный озон. 7. Стоки озона в тропосфере // *Оптика атмосфер. и океана.* 2010. Т. 23, № 2. С. 108–127.
  66. *Белан Б.Д.* Тропосферный озон. 5. Газы – предшественники озона // *Оптика атмосфер. и океана.* 2009. Т. 22, № 3. С. 230–268.
  67. *Белан Б.Д.* Тропосферный озон. 6. Компоненты озоновых циклов // *Оптика атмосфер. и океана.* 2009. Т. 22, № 4. С. 358–379.

*B.D. Belan, D.E. Savkin, G.N. Tolmachev. Generation of ozone in the surface air layer versus air temperature.*

The temperature dependence of the atmospheric ozone generation rate on the air temperature is studied on the basis of measurement data in a background area. The type of this dependence is ascertained by the method based on the comparison of variations in the ozone concentration when waves of heat and cold pass through the measurement site. This approach allowed us to derive the quantitative, but not qualitative, dependence for the first time. The coefficients of the expression depend on both the air temperature and initial ozone concentration. Thus, at a long-term minimum of surface ozone concentration (1999) at a temperature of 30 °C, its change by 1 °C corresponds to the increase in the ozone concentration of 5 µg/m<sup>3</sup>. At a maximum of concentration (2001) at the same temperature, the increase can make nearly 25 µg/m<sup>3</sup> per 1 °C. In the intermediate periods (1997 and 2010), it is about 14 µg/m<sup>3</sup> per 1 °C. The analysis shows that this dependence is quadratic due to a nonlinear increase in the constants of reactions and quadratic increase in the hydrocarbon emissions by vegetation with the air temperature.